

Title	Synthesis of Half-Metallocene Complexes of Group 4 Metals bearing Pyrrole-based Bidentate Ligands and Their Application for Olefin Polymerization Catalysts
Author(s)	安本, 考広
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47298
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について ご参照ください 。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 やすもと たかひろ
安 本 考 広

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 2 1 2 7 4 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 19 年 3 月 23 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 4 条第 1 項該当

基礎工学研究科物質創成専攻

学 位 論 文 名 Synthesis of Half-Metallocene Complexes of Group 4 Metals bearing Pyrrole-based Bidentate Ligands and Their Application for Olefin Polymerization Catalysts
(2 座ピロール配位子を有するハーフメタロセン型 4 族金属錯体の合成と重合触媒作用)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 真島 和志

(副査)
教 授 直田 健 教 授 北山 辰樹 教 授 青島 貞人

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、化学工業において重要な材料であるオレフィン系ポリマーの製造に利用可能な新規有機金属錯体の合成およびその触媒性能について検討した。まず、立体規則性重合を目的とし、2 座イミノピロリル配位子を有するハーフメタロセン型 4 族金属錯体を新規オレフィン重合触媒として設計し、合成した。エチレンおよび 1-ヘキセンをモノマーとし、メチルアルミノキサンやボレートに用いて、重合反応を行った。メチルアルミノキサンを助触媒に用いたエチレン重合では、ジルコニウム錯体が最も高い活性を示し、チタン錯体は低活性であった。一方、ボレートとトリイソブチルアルミニウムを助触媒に用いたエチレン重合において、チタン錯体が最も高い活性を示した。この結果を詳細に調べることで、トリイソブチルアルミニウムにより配位子のイミン部分がアミンへと還元されるためであることを明らかにした。また、1-ヘキセン重合では、ハフニウム錯体が、高いアイソ選択性を有し、 -20°C ではリビング重合が進行することを見出した。つぎに、チタンの系において、イミノピロリル配位子の還元によりされると高い活性が発現したことから、アミノピロリル配位子を有するハーフメタロセン型モノアルキルチタン錯体の合成を行い、トリイソブチルアルミニウムとボレートに用いると、エチレン重合および 1-ヘキセン重合に対し高い活性を示すことを見出した。オレフィン配位重合における触媒前駆体は、これまでジアルキル錯体が通常用いられてきたが、モノアルキル錯体が高い活性を示す例は珍しい例である。そこで、このモノアルキル錯体の活性化の反応機構を検討し、アルキルアルミニウムがアミンの窒素へ付加した化学種が発生していることを示唆する結果を得た。この成果に基づき、触媒前駆体となる錯体設計の幅が広がると期待できる。以上のように、本論文は、有機金属錯体を用いたポリオレフィン合成に対して、新たな手法を提供するものである。

論文審査の結果の要旨

身の回りに多く存在するポリマーのなかでもオレフィン系ポリマーは、もっとも多く生産されている。これらのオレフィン系ポリマーのマイクロ構造や共重合性を制御することにより多様で汎用性の高いポリマーが利用できるだけでなく、リサイクルなどの問題を解決することが可能である。安本君は、エチレンや α -オレフィンの重合触媒となる新規有機金属錯体の合成およびその触媒性能、特に、 α -オレフィンの立体規則性重合を目的とし、2座イミノピロリル配位子を有するハーフメタロセン型4族金属錯体を系統的に合成した。その結果、新たに合成したハフニウム錯体が1-ヘキセンの高いアイソ選択性をもつリビング重合触媒となることを見いだした。これは、ハフニウムのハーフメタロセン型重合触媒として最初の例である。

次に、類似のチタン錯体およびジルコニウム錯体を設計し、系統的にこれらの錯体を合成し、エチレンおよび1-ヘキセンをモノマーとし、メチルアルミノキサンやボレートを助触媒に用いて、重合反応を行った。メチルアルミノキサンを助触媒に用いたエチレン重合では、チタン錯体は低活性であったが、ボレートとトリイソブチルアルミニウムを助触媒に用いたエチレン重合において、チタン錯体が最も高い活性を示すことを見いだした。このようなボレートとトリイソブチルアルミニウムを助触媒とする触媒系の原因を明らかにするために、安本君は、トリイソブチルアルミニウムと触媒との反応を検討し、その結果、配位子のイミン部分がアミンへと還元されるためであることを明らかにした。

さらに、チタンの系において、イミノピロリル配位子の還元によりされると高い活性が発現したことから、アミノピロリル配位子を有するハーフメタロセン型モノアルキルチタン錯体の合成を行った。得られたアルキル錯体をトリイソブチルアルミニウムとボレートを助触媒として活性化させると、エチレン重合および1-ヘキセン重合に対し高い活性を示すことを見出した。4族金属に関して、これまで重合触媒前駆体としてモノアルキル錯体が高い活性を示す例は大変珍しい。安本君は、このモノアルキル錯体の活性化の反応機構を詳しく検討し、アルキルアルミニウムがアミンの窒素へ付加した化学種が発生することやアルミニウムのイソブチル基のメチン水素がトリチルボレーとにより脱離することによりカチオン性のモノアルキル錯体が生成し、重合活性を示すことを明らかにした。

以上に記すように、安本君の論文は独自の分子設計に基づき合成した新規な有機金属錯体触媒を用いたポリオレフィン合成に関する研究成果をまとめた内容であり、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。